

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-020446

(43)Date of publication of application : 28.01.1988

(51)Int.Cl.

C23C 14/06

C23C 14/32

C23C 16/34

C23C 16/50

(21)Application number : 61-164300

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1986

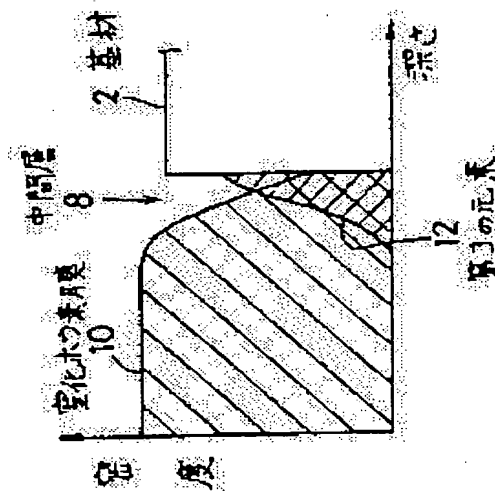
(72)Inventor : ANDO YASUNORI  
OGATA KIYOSHI

## (54) FORMATION OF BORON NITRIDE FILM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a BN film contg. cubic BN having high adhesive strength onto a base material by interposing an intermediate layer contg. 3rd elements which form a stable cubic type crystal and decrease continuously down to zero the furtherer from the base material in addition to BN near the boundary face between the base material and the BN film.

**CONSTITUTION:** The intermediate layer 8 contg.  $\geq 1$  kinds of the 3rd elements 12 which form the stable cubic type crystal when converted to a nitride or oxide among the group IVa, IVb, Va and VIa elements of periodic table in addition to the BN is interposed near the bouneary face between the base material 2 consisting of WC, etc., and the BN film 10 in the following manner. The intermediate layer 3 is so interposed that the atomic density of said elements 12 decreases continuously down to the zero the furtherer the base material 2. As a result, the compsn. of the base material 2 can be continuously changed from the stabilized crystal to the metastable cubic BN crystal and the cubic BN crystal is formed in the stabilized state. Since the compsn. of the intermediate layer 3 changes continuously, the boundaries are not distinct and the adhesive strength of the BN film 10 is consequently increased.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

6

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-20446

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月28日

C 23 C 14/D6  
14/32  
16/34  
16/50

8520-4K  
8520-4K  
6554-4K  
6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 窒化ホウ素膜の形成方法

⑯ 特 願 昭61-164300

⑰ 出 願 昭61(1986)7月12日

⑱ 発 明 者 安 東 靖 典 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社  
内

⑲ 発 明 者 緒 方 深 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社  
内

⑳ 出 願 人 日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 恵二

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

窒化ホウ素膜の形成方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 基材上に立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜を形成するに当たり、基材と窒化ホウ素膜との界面付近に、窒化ホウ素に加えて元素周期表のⅣa族、Ⅳb族、Ⅴa族およびⅥa族元素の内、窒化物または炭化物になった際に安定な立方晶型結晶になる第3の元素を1種以上含むかつ当該第3の元素の原子密度が基材から離れるにつれて連続的に零まで減少している中間層を介在させることを特徴とする窒化ホウ素膜の形成方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、基材上に、立方晶窒化ホウ素(C-BN)を含む窒化ホウ素(BN)膜を形成する方法に関する。

(先行技術とその問題点)

基材上に立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜

を形成するには、基材上に元素周期表のⅣa族、Ⅳb族、Ⅴa族またはⅥa族元素の炭化物または窒化物を中間層として形成した上に窒化ホウ素膜を形成するという方法がある。

その場合の基材表面付近の原子密度分布は、例えば第5図に示すようなものであり、基材2上の上述のような中間層4および窒化ホウ素膜5の密度分布は段階的で明瞭な境界を持つ。

この場合、上記のような中間層4を介在させない場合は、通常は立方晶窒化ホウ素は形成し得ない。これは、上記のような中間層4は立方晶型結晶になるものであり、それが無いと立方晶窒化ホウ素を安定化させるのが難しいからである。

所が、中間層4を設けても、それが上記のように明瞭な境界を持つ場合は、結晶の格子サイズが異なるため、窒化ホウ素膜5が剥離し易いという問題がある。

そこでこの発明は、基材上に、立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜であって付着強度の大きいものを形成する方法を提供することを目的とする。

## 特開昭63-20446(2)

(問題点を解決するための手段)

この発明の窒化ホウ素膜の形成方法は、基材上に立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜を形成するに当たり、基材と窒化ホウ素膜との界面付近に、窒化ホウ素に加えて元素周期表のⅣa族、Ⅳb族、Ⅴa族およびⅥa族元素の内では炭化物または炭化物になった際に安定な立方晶型結晶になる第3の元素を1種以上含むかつ当該第3の元素の原子密度が基材から離れるにつれて連続的に零まで減少している中間層を介在させることを特徴とする。

(作用)

上記のような中間層を介在させることにより、基材上の組成を安定化した結晶から準安定な立方晶窒化ホウ素結晶まで連続的に変化させることが可能となり、安定化された状態で立方晶窒化ホウ素結晶を形成することができる。しかも中間層の組成が連続的に変化しているため、境界が明確でなくそのため付着強度も増大する。

(実施例)

第1図は、実施例の方法による場合の基材表面

なる。即ち、中間層8において窒化ホウ素に第3の元素12を上記のように含めることにより、基材2上の組成を安定化した立方晶型結晶から準安定な立方晶窒化ホウ素結晶まで連続的に変化させることが可能となり、安定化された状態で立方晶窒化ホウ素結晶を形成することができる。

しかも、中間層8における組成が連続的に変化しているため、境界が明確でなくそのため窒化ホウ素膜10の付着強度も増大する。

上記の場合、中間層8の厚みは、 $100\text{Å} \sim 1000\text{Å}$ 程度の範囲内にするのが好ましい。これは、中間層8の厚みがこの程度あれば、第3の元素12を含む安定した結晶から準安定な立方晶窒化ホウ素結晶までの移行が支障無く行えるからである。

また混入する第3の元素12の原子密度は、基材2との境界付近で最大とし、その割合は窒化ホウ素の原子密度の0.5%~50%程度の範囲内にするのが好ましい。これは、0.5%位から窒化ホウ素の立方構造を安定化させる効果が出るか

付近の原子密度分布の一例を模式的に示す図である。

この実施例の方法においては、基材2上に立方晶窒化ホウ素を含む高硬度の窒化ホウ素膜10を形成するに当たり、基材2と窒化ホウ素膜10との界面付近に、窒化ホウ素に加えてTi等のⅣa族元素、Si等のⅣb族元素、Nb等のⅤa族元素およびMo等のⅥa族元素の内では例えばTiN、TiC、NbN、MoN等のように炭化物または炭化物になった際に安定な立方晶型結晶になる第3の元素12を1種以上含むかつ当該第3の元素12の原子密度が基材2から離れるにつれて連続的に零まで減少している中間層8を介在させる。

基材2としては、例えばタングステンカーバイド(WC)、高速度鋼(HSS)等が採り得る。

上記方法によれば、前記のような第3の元素12を混入させることにより窒化ホウ素の立方晶構造を安定化させることができ、かつ第3の元素12の原子密度を連続的に減少させることにより結晶の格子定数を連続的に変化させることが可能と

らであり、逆に50%を超えると第3の元素12が主体になり特性が変わってくるからである。

次に、上記のような中間層8および窒化ホウ素膜10を形成する方法のより具体例を以下に幾つか列挙する。

① 例えば第2図に示すような装置を用いて、真空中において基材2に対して、蒸発源14からホウ素16を蒸着させるのと同時に、イオン源18からの加速されたイオンビーム20を照射する。その場合、イオン源18の原料ガスGである窒素ガスに初めはSiH<sub>4</sub>ガスを混入して窒素イオンとシリコンイオンの混合したイオンビーム20を照射し、時間経過と共にSiH<sub>4</sub>ガス量を減少させ、適当な時間になったら窒素ガスのみとして、窒素イオンのみから成るイオンビーム20の照射とホウ素16の蒸着とを行う。これによって、基材2上に、上記のような中間層8が形成されると共に、立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜10が形成される。

② 基材2上に予めシリコン膜を形成しておい

## 特開昭63-20446(3)

た後、例えば第2図のような装置を用いて、ホウ素16の露着と加速された窒素イオンビーム20の照射を同時に行う。これによると、基材2表面のシリコン膜中にホウ素および窒素が注入されると共に、シリコン膜中からシリコンがその上の窒化ホウ素膜中に叩き出されるため、基材2上に、上記のような中間層8が形成されると共に、立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜10が形成される。

③ 基材2上に予めCVD法等で窒素、ホウ素およびシリコンの混合層を形成しておいた後、例えば第2図のような装置を用いて、ホウ素16の露着と加速された窒素イオンビーム20の照射とを行う。これによっても、上記混合層の表面付近でミキシングが生じるため、基材2上に、上記のような中間層8が形成されると共に、立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜10が形成される。

④ CVD法またはプラズマCVD法によって基材2上に窒化ホウ素膜10を形成する。その場合、例えばB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスにSiH<sub>4</sub>ガス

を導入し、時間経過と共にSiH<sub>4</sub>ガス量を減少させる。その結果、基材2上に、上記のような中間層8が形成されると共に、立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜10が形成される。

次に実験結果の一例を示すと、上記③のような方法で、鋼材上にシリコン膜を形成した後、ホウ素の露着(1.5 Å/sec)と窒素イオンの照射(3 KeV、15 mA)とを同時に行うことにより、界面付近にホウ素、窒素、シリコンの混合状態(中間層)を形成しながら窒化ホウ素膜を形成した。

それによって得られた窒化ホウ素膜等の深さ方向のプロファイルの一例を第3図に示す。これはX線光電子分光法(XPS)による光電子強度を示すものであり、横軸のエッチング時間は表面からの深さに相当する。第1図に示したような密度分布が得られているのが分かる。

また、上記窒化ホウ素膜のX線回折法によるスペクトルの一例を第4図に示す。立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜が形成されているのが分か

る。

## 〔発明の効果〕

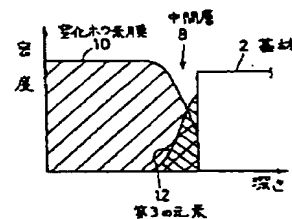
以上のようにこの発明によれば、基材上に、立方晶窒化ホウ素を含む窒化ホウ素膜であって付着強度の大きいものを形成することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

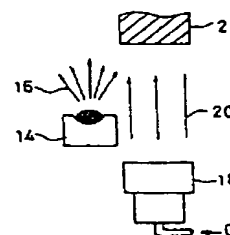
第1図は、実施例の方法による場合の基材表面付近の原子密度分布の一例を模式的に示す図である。第2図は、この発明の方法を実施する装置の一例を示す概略図である。第3図は、実施例の方法によって得られた窒化ホウ素膜等のX線光電子分光法による深さ方向のプロファイルの一例を示す図である。第4図は、実施例の方法によって得られた窒化ホウ素膜のX線回折法によるスペクトルの一例を示す図である。第5図は、先行技術による場合の基材表面付近の原子密度分布の一例を模式的に示す図である。

2... 基材、8... 中間層、10... 窒化ホウ素膜、12... 第3の元素。

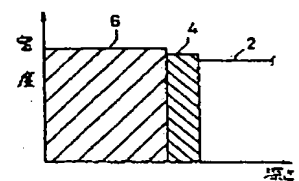
第1図



第2図

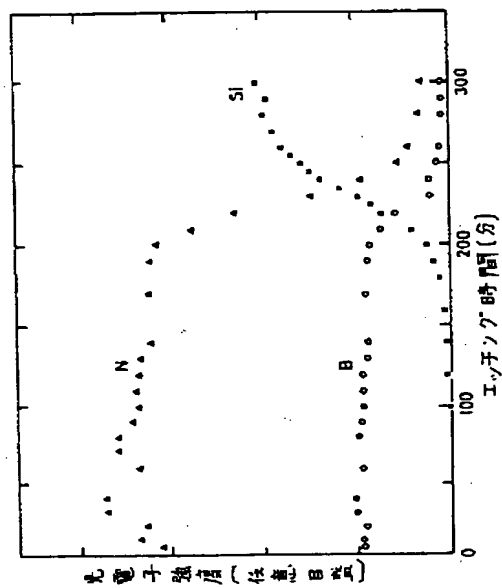


第5図



特開昭63-20446(4)

第3図



第4図

